cited in the European Search Report of EP 04007850.3 Your Ref.: CENTYOYY- EP Patent Abstracts of Japan

# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

PUBLICATION NUMBER

2000239879

PUBLICATION DATE

05-09-00

APPLICATION DATE

17-02-99

APPLICATION NUMBER

11038961

APPLICANT: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR

**FURUYA CHOICHI;** 

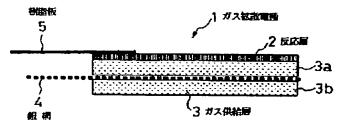
INT.CL.

C25B 11/03 C25B 11/04

TITLE

GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH

RESIN EDGE AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode which allows easy gas-liquid sealing with an electrode pan and a process for producing the same.

SOLUTION: The gas diffusion electrode with a resin edge is formed by superposing a part of the reaction layer 2 and/or gas supply layer 3 in the outer peripheral part of the gas diffusion electrode 1 and a part of a resin plate 5 on each other and joining both by hot pressing. The resin plate consists of a fluororesin or a heat resistant and chemical resistant resin of polyphenylene sulfide. The process for producing the gas diffusion electrode with the resin edge consists in superposing a part of the reaction layer 2 and/or gas supply layer 3 in the outer peripheral part of the gas diffusion electrode 1 on a part of the resin plate and hot pressing both under the conditions of a temperature above the melting point of the resin plate and a pressing pressure of ≥10 g/cm2, thereby joining the resin plate and the gas diffusion electrode. The superposing of a part of the resin plate on the peripheral edge of the laminate composed of the reaction layer sheet, the gas supply layer sheet and the current conductor and hot pressing both are also possible.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

cited in the European Search Report of EPOY 0070503 Your Ref.: CEANTY FOR THE

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-239879 (P2000-239879A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C 2 5 B 11/03 11/04 C 2 5 B 11/03 11/04

4K011

Z

審査請求 有 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-38961

(22)出願日

平成11年2月17日(1999.2.17)

(71)出願人 000165952

古屋 長一

山梁県甲府市北口1-6-24-604

(71)出願人 000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71)出顧人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区観が関三丁目2番5号

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

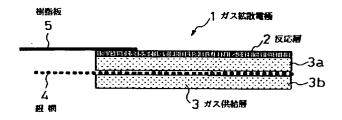
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 樹脂製緑付きガス拡散電極及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 電極パンとの間で気液シールが容易なガス拡 散電極及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製縁付きガス拡散電極。上記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなるものである。ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、10kg/cm²以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。反応層シートとガス供給層シートと集電体との積層体の周縁に樹脂板の一部とを重ね合わせてホットプレスすることもできる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製緑付きガス拡散電極。

【請求項2】 前記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなる請求項1記載の樹脂製縁付きガス拡散電極。

【請求項3】 ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、10kg/cm²以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

【請求項4】 反応層シートとガス供給層シートと集電体とを積層させ、その積層体の周縁と樹脂板の一部とを重ね合わせ、前記積層体に含まれるフッ素樹脂の融点以上の温度で、10kg/cm² 以上のプレス圧力下でホットプレスすることを特徴とする樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂製縁付きガス拡散電極およびその製造方法に関し、更に詳しくは、食塩電解等に使用されるガス拡散電極を電極パンに取り付ける際、気液シールが容易となる取り付けが可能である樹脂製縁付きガス拡散電極及びその製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】食塩電解工業では酸素陰極にガス拡散電極を使用する場合、電解槽枠にそれをパッキンと共に挟み込み、電解液と分解ガスの漏れを防止していた。しかし、実用電解槽で電極は、1.2m×2.4mほどの大型化電極となる。電極サイズが1m²以上に大きくなると問題が起きることが判明した。すなわち、事実上、一枚物では作成が困難であること、ガス拡散電極は機械的強度が小さいので、自重の為に変形し易く、ハンドリングが難しいことも判明した。そこで、電極パンに小さな分割電極を張り付ける方法を選択すると、ガス拡散電極板の周囲に出した集電体の網と電極パンとをレーザー溶接し、溶接部の網の上から周囲のガス拡散電極を覆うようにシール材を充填している。

## [0003]

【解決しようとする課題】しかし、このような手段を採用しても、電解条件である高温、高濃度の苛性ソーダ中で、長期間安定なシール剤がないので、長期間の運転では、どうしても液漏れが生ずる。液漏れが起こればそれにより電解性能が落ちるのみならず、電極板の寿命を短くする原因ともなる。この液漏れをなくすためには、ガス拡散電極と電極パンとの間の気液シールが容易なガス拡散電極の実現が望まれていた。本発明は、電極パンとの間で気液シールが容易なガス拡散電極及びその製造方

法を提供することを課題とする。

#### [0004]

【課題を解決しようとする手段】本発明は、上記の課題 を以下の手段で達成した。

- (1) ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製緑付きガス拡散電極。
- (2)前記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなる前記(1)記載の樹脂製縁付きガス拡散電極。
- (3)ガス拡散電極外周部の反応層又は/及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、10kg/cm²以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。
- (4) 反応層シートとガス供給層シートと集電体とを積層させ、その積層体の周縁と樹脂板の一部とを重ね合わせ、前記積層体に含まれるフッ素樹脂の融点以上の温度で、10kg/cm²以上のプレス圧力下でホットプレスすることを特徴とする樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

【0005】本発明は、ガス拡散電極の外周部(「周縁 部」ともいえる)に樹脂板を取り付け、その樹脂板から なる縁材で電解槽の枠体に保持させ、シール部を形成す ることにより、電解槽の枠体にガス拡散電極の外周部が 直接挟持されることがないようにしたものである。ガス 拡散電極と樹脂板を接触させ、接触面に樹脂板の融点以 上の温度下、10kg/cm² 以上の圧力条件下で加 温、加圧すると樹脂板とガス拡散電極界面は強固に接合 される。樹脂板を接合したガス拡散電極は、ハンドリン グ性が良好で、電極パンに予め例えば適当なはめ込み用 の溝を成形しておけば、パッキングと共に樹脂板の一部 をそこに押し込むことで液漏れもはほとんど完全になく すことができる(図4)。又、より大きな電極パンに複 数のガス拡散電極を取り付ける場合、それぞれのガス拡 散電極の集電網を電極パンに溶接した後、付け合わせた 樹脂縁同士を接合すればシールもほとんど完全にできる (図5)。

### [0006]

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されない。図1は、本発明のガス拡散電極の1例の断面図である。実施にあたっては、銀網を集電体とした従来から通常あったガス拡散電極を応用できる。端部をそろえた上下2層からなるガス供給層3(3a,3b)の間に銀網4を介在させ、ガス供給層3aの上面には、ガス供給層1と端部をそろえて反応層2を積層してあり、ガス供給層3と銀網4と反応層2とからなるガス拡散電極1を設けてある。銀網4は、ガス供給層3の一端部から外側に必要な幅だけよけいに突き出してある。

【0007】ガス拡散電極1の大きさよりは縦横更に1 Ommほど大きな、O. O5mm厚の樹脂板5、例えば PTFE板を用意する。用意したPTFE板は、その真 ん中にガス拡散電極1の縦横よりそれぞれ10mmほど 小さな窓を開ける。窓を開けたこのPTFE板5を、上 記した反応層2の上に乗せ、温度350℃、重なったと ころの面圧は50kg/cm²に設定してホットプレス を行って、PTFE板からなる枠をガス拡散電極1に接 合する。板厚は0.05mm程度が望ましい。薄いと強 度がなく、0.2mm以上と厚いとガス拡散電極との熱 膨張率の違いを吸収できずにガス拡散電極1との接合面 が変形する。樹脂板5の形状は、前記した説明でわかる ように、1枚の板というよりも板状の枠体であればよ く、この点から1枚の板を加工して製作するよりも、4 枚の細長い板をお互いに端部で接合して所定の大きさの 枠体を形成するようにしてもよい。

【0008】樹脂板5の材質は、中実のものがよいが、ゴアテックスのような多孔質でも良好に使用できる。ゴアテックスのような多孔質の場合は、0.2mm以上の板厚でも使用でき、0.02~0.3mmの厚さがよい。樹脂板5の素材としては、例えばフッ素樹脂を挙げることができる。フッ素樹脂としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレンーパーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリ四フッ化エチレンー大型でピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ボリ四フッ化エチレンーエチレン共重合体、ボリクロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体等があげられる。また、ガス拡散電極板に接合する樹脂板は、そのほかにも、ポリプロピレン、PPS、PES等の耐熱、耐薬品性の樹脂であれば使用可能である。

【0009】前記樹脂板を接合するに際して、通電のために銀網、銀板、ニッケル材等に銀メッキしたもの、又は銀ニッケルクラッド板を同時にプレス接合してもよい。ホットプレス条件は、使用する樹脂板の材料である樹脂或いは積層体に含まれるフッ素樹脂の溶融温度で異なるが、通常、150℃~400℃の範囲が好適である。プレス温度が高過ぎる場合にはガス拡散電極に接合するPTFE板などの分解が始まるので好ましくない。それぞれの樹脂の流動性から加熱温度と加圧圧力は決められる。実用的なプレス圧力は10kg/cm²~100kg/cm²程度である。接合する樹脂枠は、ガス拡散電極板1の全周を囲む枠状としてもよい。ガス拡散電極板1の一部には集電体としての銀板を挟み込んでもよい。

[0010]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】実施例1

次のようにして反応層原料を調製した。濃度4%(重

量、以下同様)のトライトン(界面活性剤)を含む水2 00部(重量、以下同様)に親水性カーボンブラック (AB-12、平均粒径390オングストローム、電気 化学工業社製)7部を添加し、10分間撹拌して親水性 カーボンブラックを分散する。更に、疎水性カーボンブ ラック(No.6、平均粒径490オングストローム、 電気化学工業社製)3部を添加し、10分間撹拌して疎 水性カーボンブラックを分散させた。この分散液に銀コロイド(田中貴金属社製試作品、平均粒径0.1ミクロン)4部を加え、撹拌して混合する。更に、PTFEディスパージョンD-1(平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製)4部を加え、撹拌して混合する。PTFEを混合したこの分散液にイソプロピルアルコールを3 00部加えて自己組織化させ、ろ過する事で反応層原料とする。

【0012】次いで、ガス供給層原料を調製した。ガス供給層原料は、濃度4%のトライトン(界面活性剤)を含む水200部に、疎水性カーボンブラック(No.6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製)6部を添加し、10分間かけて撹拌し、疎水性カーボンブラックを分散させた。更に、PTFEディスパージョンD-1(平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製)4部を加え、撹拌してPTFEを混合する。得られたこの分散液にイソプロピルアルコールを200部加え、自己組織化させる。

【0013】こうして得られた上記原料を基に、図1に 示すような樹脂製の縁付きガス拡散電極板を得た。すな わち、上記原料にソルベントナフサを加え、ロール法で 反応層2とガス供給層3aが積層されたシートを製造 し、80℃で3時間乾燥する。界面活性剤をエタノール 抽出装置で除去し、80℃で5時間乾燥し、反応層-ガ ス供給層接合シートを得た。このようにして得られた接 合シートを11cm×21cmの長方形にカットする。 同様に、別に作成したガス供給層シート1 b も同じ大き さにカットする。線径0.1mm、50メッシュの銀網 4を12cm×22cmの長方形にカットする。上記接 合シート(ガス供給層側1aを上にする)と、銀網4 と、ガス供給層シート3bとをこの順で重ね、50kg /cm² で350℃、60秒間ホットプレスし、ガス供 給層シート3の周端から銀網4の一部がはみ出るガス拡 散電極1を得た。

【0014】0.05mm厚、13cm×23cmの長方形PTFE板を用意した。PTFE板に周囲が2cm残るよう内側を10cm×20cmの大きさで切り取り、これによってガス拡散電極より大きさが大きくガス拡散電極と一部同士で重なり合うPTFE枠を作成した。次いで、上記ガス拡散電極とPTFE枠を重ね、PTFE枠のガス拡散電極より大きい部分が均等に外方にでるようにし、重なった部分の面圧は50kg/cm²、温度340℃でホットプレスを行った。これによ

り、ガス供給層シート3の周端から一部がはみ出るPT FE枠(樹脂板5)付きの、図1に示すような樹脂製の 縁付きガス拡散電極を得た。

【0015】図4は、得られた樹脂製の縁付きガス拡散 電極1と電極パン6(陰極パン)との接合部の一例の断 面図である。電極バン6は給電リブ7の上端に設けてあ る。電極パン6上にはガス室多孔体8を平面的に配設し てあり、隣接するガス室多孔体8同士の間には予め深さ 5mm、幅3mmのはめ込み溝9を掘ってある。ガス室 多孔体8の上に上記のガス拡散電極板4を積層し、PT FE枠(樹脂板5)の一部でガス供給層シート3の周端 からはみ出る部分と銀網4ではみ出る部分とを溝9に共 に落とし込み、PTFE枠(樹脂板5)と銀網4を落と し込んだはめ込み溝9に、線径3mmの丸パッキン10 を更に押し込むことで、電極パン6にガス拡散電極1を 固定した。丸パッキンの弾力性で水密にシールされ液漏 れが無くなり、銀網4と電極パン6は実質的に面接触す るので電気抵抗は無視できる程度となった。この電極接 合体を酸素陰極として用いて食塩電解を行った。90 ℃、32%NaOH、30A/dm² で2. 05Vの電 解槽電圧が得られた。この電極接合体は液漏れが無く安 定して電解ができることが確認できた。

【0016】上記の例では、電極パン6にはめ込み溝9 を掘って丸パッキン10を押し込む例を示したが、必ず しもはめ込み溝りを握らなければならない理由はない。 図5は、樹脂製の縁付きガス拡散電極1と電極パン6と の接合部の他の例を示す断面図であって、はめ込み溝9 を掘らない例を示している。 給電リブ7と連結した電極 パン6に、ガス室多孔体8を平面的に配設し、樹脂製の 縁付きのガス拡散電極1を積層してある。 ガス拡散電極 1の周囲からは集電体(銀網4)の一部をはみ出してあ り、隣接するガス拡散電極1同士の間を仕切る電極パン 6の仕切り枠11に、はみ出た集電体の銀網4を第1の 固定材12で溶接してある。更に溶接部の網上から周囲 のガス拡散電極を覆うようにシール材を充填し、隣接す るガス拡散電極板4同士は互いの樹脂板5を橋架けし、 第2の固定材13で溶接する。隣接するガス拡散電極1 同士は、接合してある樹脂縁5同士を融着等の手段で連 結すればシールもほとんど完全になる。この場合、縁の 部材を構成するのが樹脂であるため、融着等の温度も低 く、金属製部材の場合に比して作業が容易である。

## 【0017】実施例2

図2は、樹脂板5をガス供給層シート1の積層体の中に介在させた例の断面図である。実施例1ではガス拡散電極1をホットプレスした後、PTFE枠(樹脂板5)と接合したが、図2に示すように、反応層2とガス拡散層3aとを接合した接合シートと、銀網4、PTFE枠(樹脂板5)、ガス供給層シート3bの順で重ね合わせ、50kg/cm²で350℃、60秒間プレスする事でPTFE枠付きガス拡散電極を得た。樹脂板5は、

図3に示すように2枚以上重ねてもよい。例えばそのうちの一枚はガス供給層シート3の積層体の中に介装し、 残りの一枚は反応層3の上に積層する。

#### 【0018】実施例3

次のようにして反応層原料を調製した。3%トライトン (界面活性剤)を含む水200部に親水性カーボンブラ ック(AB-12、平均粒径390オングストローム、 電気化学工業社製) 7部を添加し、10分間撹拌して親 水性カーボンブラックを分散させた。更に、疎水性カー ボンブラック(No.6、平均粒径490オングストロ ーム、電気化学工業社製) 3部を添加し、10分間撹拌 して疎水性カーボンブラックを分散させた。この分散液 にPTFEディスパージョンD-1 (平均粒径0.3ミ クロン、ダイキン工業社製)5部を加え、10分間撹拌 してPTFEディスパージョンを混合する。この分散液 にイソプロピルアルコールを300部加えて自己組織化 させ、ろ過する事で反応層原料とする。反応層原料の調 製に次いでガス供給層原料を調製した。ガス供給層原料 は、濃度3%のトライトン (界面活性剤)を含む水20 O部に疎水性カーボンブラック(No.6、平均粒径4 90オングストローム、電気化学工業社製)6部を添加 し、10分間撹拌して疎水性カーボンブラックを分散さ せた。更に、PTFEディスパージョンD-1 (平均粒 径0.3ミクロン、ダイキン工業社製)4部を加え、1 O分間撹拌してPTFEディスパージョンを混合する。 この分散液にイソプロピルアルコールを200部加え、 自己組織化させる。

【0019】こうして得られた上記原料にソルベントナフサを加え、ロール法で反応層とガス供給層が積層されたシートを製造し、80℃で3時間乾燥、界面活性剤をエタノール抽出装置で除去し、80℃で5時間乾燥して反応層とガス供給層とが接合した接合シートを得た。この反応層ーガス供給層接合シートを11cm×21cmの長方形にカットする。ガス供給層原料から同様に作成したガス供給層シートも同じ大きさにカットする。

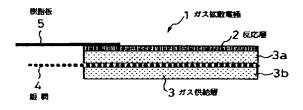
【0020】線径0.1mm、50メッシュの銀網を12cm×22cmの長方形にカットする。ガス供給層シート、銀網の順で重ね、反応層ーガス拡散層接合シートのガス供給層シート側を銀網の上に重ね、圧力50kg/cm²、温度350℃、60秒間プレスする事で電極を得た。塩化白金酸溶液を反応層に120℃の温度で水素還元を行い、電極触媒とし、触媒を有するガス拡散電極を完成させた。0.05mm厚、13cm×23cmの長方形の形状であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共産合樹脂であり、材質が四フッ化エチレンーエチレン共産合樹脂であるETFE板を用意する。周囲が2cmと重ねよび表に成した。上記ガス拡散電極とETFE枠を重ね、重なった部分の面圧50kg/cm²、温度290℃でポットプレスを行い、ETFE縁付きのガス拡散電極を得

た。

【0021】得られたETFE縁付きのガス拡散電極を電極パンに複数枚並べて取り付け、隣同士のガス拡散電極の付け合わせ部分は、周りに出ている銀網だけを電極パンに溶接することにより、ガス拡散電極を固定した。ガス拡散電極に接合されたETFE薄板を一部では重なっている箇所を加熱シールした。あとの部分は図4の様にパッキンを溝に押し込むことでシールした。銀網と電極パンを溶接したので実施例1より信頼性が高くなった。この電極接合体を酸素陰極として用いて食塩電解を行った。90℃、32%NaOH、30A/dm²で2.03Vの電解槽電圧が得られた。この電極接合体は液漏れが無く安定して電解ができることが確認できた。【0022】

【発明の効果】本発明は、例えば、ガス拡散電極外周部に樹脂板を重ね合わせてホットプレスし、樹脂板とガス拡散電極を接合するから、電極パンとの間で気液シールが容易な樹脂製の縁付きガス拡散電極を提供できる。ガス拡散電極周囲は柔軟で引っ張り強度が大きい樹脂板が露出するので曲げ、挟み込み等の手段が使用できるのみならず、樹脂板同士を融着することでより大きな電極とすることも容易である。この方法により液漏れは完全に防止できる。ガス拡散電極とPWE枠を強固に接合すれば、液漏れが無い。電極パンに簡単に取り付けることも可能である。例えばガス拡散電極板を小さくして、複数枚電極パンに取り付ければ大きな電解槽に対応できる電極を得る事が容易である。壊れた電極部分を取り外ずす

【図1】



5 5 2 3a 3b

【図3】

時も例えばパッキンを取り外すだけで容易である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂製縁付きガス拡散電極の1例の断面図である。

【図2】樹脂板を2つのガス供給層シートの間に介在させた例の断面図である。

【図3】樹脂板を反応層の上と2つのガス供給層シートの間に介在させた例の断面図である。

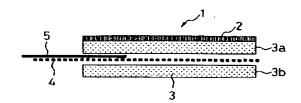
【図4】樹脂製緑付きガス拡散電極の緑部を電極パンのはめ込み溝内に挿入することにより接合する例の断面図である。

【図5】樹脂製緑付きガス拡散電極と電極パンとの接合 部の他の例を示す断面図である。

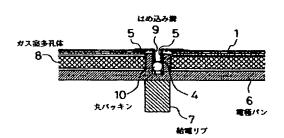
## 【符号の説明】

- 1. ガス拡散電極
- 2 反応層
- 3.3a,3b ガス供給層
- 4 銀網
- 5 樹脂板
- 6 電極パン
- 7 給電リブ
- 8 ガス室多孔体
- 9 はめ込み溝
- 10 丸パッキン
- 11 仕切り枠
- 12 第1の固定材
- 13 第2の固定材

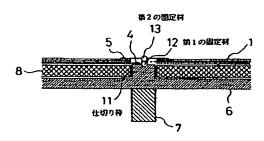
【図2】



【図4】



## 【図5】



フロントページの続き

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 古屋 長一

山梨県甲府市中村町2-14

Fターム(参考) 4KO11 AA12 AA23 AA30 CA04 DA03